

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】  
日本国特許庁(JP)  
(12)【公報種別】  
公開特許公報  
(11)【公開番号】  
特開 2004-184648(P2004-184648A)  
  
(43)【公開日】  
2004-07-02

(19) [Publication Office]  
Japan Patent Office (JP)  
(12) [Kind of Document]  
Japan Unexamined Patent Publication  
(11) [Publication Number of Unexamined Application]  
Japan Unexamined Patent Publication 2004-184648  
(P2004-184648A)  
(43) [Publication Date of Unexamined Application]  
2004-07-02

## Public Availability

(43)【公開日】  
2004-07-02

(43) [Publication Date of Unexamined Application]  
2004-07-02

## Technical

(54)【発明の名称】  
リソグラフィー用リンス液およびそれを用いたレジストパターン形成方法  
  
(51)【国際特許分類第 7 版】  
G03F7/32  
H01L21/027  
【FI】  
G03F7/32 501  
H01L21/30 569E  
【テーマコード(参考)】  
2H096  
5F046  
【F ターム(参考)】  
2H096AA25  
2H096AA27  
2H096AA28  
2H096GA18  
5F046LA12  
【請求項の数】  
6

(54) [Title of Invention]  
RINSE LIQUID FOR LITHOGRAPHY AND RESIST  
PATTERN FORMATION METHOD WHICH USES  
THAT  
(51) [International Patent Classification, 7th Edition]  
G03F7/32  
H01L21/027  
[FI]  
G03F7/32 501  
H01L21/30 569E  
[Theme Code (For Reference)]  
2H096  
5F046  
[F Term (For Reference)]  
2H096AA25  
2H096AA27  
2H096AA28  
2H096GA18  
5F046LA12  
[Number of Claims]  
6

**JP2004184648A**

**2004-07-02**

**【出願形態】**

OL

**【全頁数】**

21

**Filing**

**【審査請求】**

未請求

**(21)【出願番号】**

特願 2002-350600(P2002-350600)

**(22)【出願日】**

2002-12-03

**Parties**

**Applicants**

**(71)【出願人】**

**【識別番号】**

397040605

**【氏名又は名称】**

クラリアントジャパン株式会社

**【住所又は居所】**

東京都文京区本駒込二丁目28番8号文京グリーンコートセンターオフィス9階

**(71)【出願人】**

**【識別番号】**

000219967

**【氏名又は名称】**

東京エレクトロン株式会社

**【住所又は居所】**

東京都港区赤坂五丁目3番6号

**Inventors**

**(72)【発明者】**

**【氏名】**

小林 政一

**【住所又は居所】**

静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアントジャパン 株式会社内

**(72)【発明者】**

**[Form of Application]**

OL

**[Number of Pages in Document]**

21

**[Request for Examination]**

Unrequested

**(21) [Application Number]**

Japan Patent Application 2002-350600 (P2002-350600)

**(22) [Application Date]**

2002-12-03

**(71) [Applicant]**

**[Identification Number]**

397040605

**[Name]**

CLARIANT (JAPAN) K.K. (DB 69-172-0853) KK

**[Address]**

Tokyo Bunkyo-ku Honmagome 2-Chome 28\*8\*Bunkyo green coating center office 9\*

**(71) [Applicant]**

**[Identification Number]**

000219967

**[Name]**

TOKYO ELECTRON LTD. (DB 69-058-7480)

**[Address]**

Tokyo Minato-ku Akasaka 5 Chome 3-6

**(72) [Inventor]**

**[Name]**

Kobayashi Masakazu

**[Address]**

Shizuoka Prefecture Ogasa-gun Daito-cho Chihama 3810 Clariant (Japan) K.K. (DB 69-172-0853) KK \*

**(72) [Inventor]**

## 【氏名】

市川 洋之

## 【住所又は居所】

静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアント  
ジャパン 株式会社内

## (72)【発明者】

## 【氏名】

山田 善章

## 【住所又は居所】

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送セン  
ター 東京エレクトロン株式会社内

## (72)【発明者】

## 【氏名】

田中 啓一

## 【住所又は居所】

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送セン  
ター 東京エレクトロン株式会社内

## Agents

## (74)【代理人】

## 【識別番号】

100108350

## 【弁理士】

## 【氏名又は名称】

鐘尾 宏紀

## (74)【代理人】

## 【識別番号】

100091948

## 【弁理士】

## 【氏名又は名称】

野口 武男

## Abstract

## 【目的】

レジストパターンの剥がれや倒れを防止し、特にアスペクト比の大きなレジストパターンを再現性よく形成することのできるリソグラフィー用リンス液およびそれを用いたパターン形成方法を提供する。

## [Name]

Ichikawa Hiroyuki

## [Address]

Shizuoka Prefecture Ogasa-gun Daito-cho Chihama 3810  
Clariant (Japan) K.K. (DB 69-172-0853) KK \*

## (72) [Inventor]

## [Name]

Yamada \*\*

## [Address]

Tokyo Minato-ku Akasaka 5 Chome 3-6 TBSbroadcast center  
Tokyo Electron Ltd. (DB 69-058-7480) \*

## (72) [Inventor]

## [Name]

Tanaka Keiichi

## [Address]

Tokyo Minato-ku Akasaka 5 Chome 3-6 TBSbroadcast center  
Tokyo Electron Ltd. (DB 69-058-7480) \*

## (74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

## [Identification Number]

100108350

## [Patent Attorney]

## [Name]

Kaneo Hiroshi \*

## (74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

## [Identification Number]

100091948

## [Patent Attorney]

## [Name]

Noguchi Takeo

## [Objective]

peeling and collapsing of resist pattern are prevented, resist pattern where especially aspect ratio is large rinse liquid for lithography which the reproducibility well can form and pattern formation method which uses that are offered.

## 【構成】

水と、エチレンオキシ基を有しフッ素原子を有さない非イオン性界面活性剤を含有するリソグラフィー用リンス液を用いて、現像処理後のレジストパターンのリンスを行う。

## Claims

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

水およびエチレンオキシ基( $-CH_2CH_2O-$ )を有しフッ素原子を有しない非イオン性界面活性剤を含有することを特徴とするリソグラフィー用リンス液。

## 【請求項 2】

請求項1に記載のリソグラフィー用リンス液において、上記非イオン性界面活性剤の濃度が20～5,000ppmであることを特徴とするリソグラフィー用リンス液。

## 【請求項 3】

上記非イオン性界面活性剤が、アセチレングリコール類またはアセチレングリコール類のエチレンオキサイド付加物またはエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド付加物、ポリオキシエチレンひまし油エーテル、ポリエチレングリコールジオレイルエステル、ポリオキシエチレングリコールアミノエーテル、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールブロック共重合体の少なくとも何れか一種類であることを特徴とする請求項1または2記載のリソグラフィー用リンス液。

## 【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載のリソグラフィー用リンス液を用いて、現像後のレジストパターンのリンス処理を行うことを特徴とするレジストパターン形成方法。

## 【請求項 5】

請求項4記載のレジストパターン形成方法において、パターン寸法が300nm以下のレジストパターンを含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。

## 【請求項 6】

請求項4または5に記載のレジストパターン形成方法において、レジストパターンが250nm以下の露光波長での露光を含むリソグラフィー工程で形成されたものであることを特徴とするレジストパターン形成方法。

## [Constitution]

It possesses water and ethylene oxy group and it does rinse of the resist pattern after development making use of rinse liquid for lithography which contains nonionic surfactant which does not possess fluorine atom .

## [Claim(s)]

## [Claim 1]

rinse liquid . for lithography which designates that nonionic surfactant which possesses water and ethylene oxy group ( $-CH_2CH_2O-$ ) and does not possess fluorine atom is contained as feature

## [Claim 2]

rinse liquid . for lithography which designates that concentration of the above-mentioned nonionic surfactant is 20 - 5,000 ppm in rinse liquid for lithography which is stated in Claim 1 , as feature

## [Claim 3]

Above-mentioned nonionic surfactant , rinse liquid . for lithography which is stated in Claim 1 or 2 which designates that either it is a one kind at least the ethylene oxide addition product or ethylene oxide and propylene oxide adduct , polyoxyethylene castor oil ether , polyethylene glycol dioleylester , polyoxyethylene alkyl amino ether , polyethylene glycol \* polypropylene glycol block copolymer of acetylene alcohols or acetylene glycols as feature

## [Claim 4]

resist pattern formation method . which designates that rinse of resist pattern after developing is done making use of rinse liquid for lithography which is stated in any of Claim 1 ~3, as feature

## [Claim 5]

Regarding to resist pattern formation method which is stated in Claim 4, resist pattern formation method . which designates that pattern dimension includes resist pattern of 300 nm or less as feature

## [Claim 6]

Regarding to resist pattern formation method which is stated in Claim 4 or 5 , resist pattern formation method . which designates that it is something which was formed with lithography step to which resist pattern includes exposure with exposure wavelength of 250 nm or less as feature

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、リンス液組成物、さらに詳細には半導体デバイス、液晶表示素子などのフラットパネルディスプレイ(FPD)、カラーフィルター等の製造に用いられる感光性樹脂組成物の現像工程で好適に用いられるリソグラフィ用リンス液およびこのリンス液を用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

LSIなどの半導体集積回路や、FPDの表示面の製造、カラーフィルター、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成或いは微細加工を行うために、従来からフォトリソグラフィ技術が利用されている。

フォトリソグラフィ法においては、レジストパターンを形成するためポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物が用いられている。

これら感光性樹脂組成物のうち、ポジ型フォトリソレジストとしては、例えば、アルカリ可溶性樹脂と感光性物質であるキノンジアジド化合物とからなる感光性樹脂組成物が広く利用されている。

【0003】

ところで、近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、微細電子デバイス製造業界においてはデザインルールがハーフミクロンからクォーターミクロンへ、或いは更にそれ以下への微細化が求められている。

このようなデザインルールの更なる微細化に対応するためには、露光光源として可視光線或いは近紫外線(波長400~300nm)など従来使用されてきたものでは充分ではなく、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)等の遠紫外線や更にはX線、電子線等のようなより短波長の放射線を用いることが必要とされ、これら露光光源を用いるリソグラフィプロセスが提案され、実用化されつつある。

このデザインルールの微細化に対応するべく、微細加工の際にフォトリソレジストとして用いられる感光性樹脂組成物にも高解像性のものが要求されている。

## [Description of the Invention]

[0001]

## [Technological Field of Invention]

As for this invention, rinse liquid composition, furthermore in detail semiconductor device, liquid crystal display element or other flat panel display (FPD), it regards rinse liquid for lithography which is used for ideal with developing step of photosensitive resin composition which is used for [karaafirutaa] or other production and pattern formation method which uses this rinse liquid.

[0002]

## [Prior Art]

In order it forms fine element production of display plane of LSI or other semiconductor integrated circuit and FPD, [karaafirutaa], in broad field which begins production etc of the thermal head or other circuit board, or microfabrication, photolithography technology is utilized from until recently.

Regarding photolithography method, in order to form resist pattern, photosensitive resin composition of the positive type or negative type is used.

Among these photosensitive resin composition, as positive type photoresist, photosensitive resin composition which consists of quinone diazide compound which is a for example alkali soluble resin and a photosensitive substance is widely utilized.

[0003]

By way, design rule, from half micron or furthermore narrowing to the less than that is sought to quarter micron recently, attendant upon trend to high integration and speed-up of Lsi, regarding fine electronic device manufacture industry.

In order to correspond to further narrowing of design rule a this way, visible light or near ultraviolet light (wavelength 400~300nm) etc with those which are used until recently it is not a satisfactory as exposure light source, KrF excimer laser (248 nm), that radiation of short wavelength is used, is needed Arf excimer laser (193 nm) or other deep ultraviolet light and furthermore from the X-ray, electron beam or other lithography process which uses these exposure light source being utilized is proposed, is.

In order that it corresponds to narrowing of this design rule, case of microfabrication those of high resolution are required to also photosensitive resin composition which is used as photoresist.

さらに、感光性樹脂組成物には、解像性に加え、感度、パターン形状、画像寸法の正確さなどの性能向上も同時に求められている。

これに対し、短波長の放射線に感光性を有する高解像度の感放射線性樹脂組成物として、[化学増幅型感光性樹脂組成物]が提案されている。

この化学増幅型感光性樹脂組成物は、放射線の照射により酸を発生する化合物を含み、放射線の照射によりこの酸発生化合物から酸が発生され、発生された酸による触媒的な画像形成工程により、高い感度が得られる点等で有利であるため、従来の感光性樹脂組成物に取って代わり、普及しつつある。

[0004]

しかしながら上記のように微細化が進むと、リソグラフィ工程の現像後におけるパターン倒れ、或いはパターン剥がれの問題が顕在化してきた。

これらの問題は特にアスペクト比の高いパターン形成において顕著である。

この問題を解決するための方法として、基板の表面処理や基板表面上への成膜処理などを行い、レジストと基板との接着力を向上させることにより、パターン倒れ或いはパターン剥がれを防止する方法が提案されている。

この方法によれば、ある程度のパターン倒れおよびパターン剥がれの抑制が可能である。

しかし、微細化が進んでくると、レジストパターンと基板の接触面積が小さくなるため、この方法によっての問題解決には限界がある。

[0005]

ところで、リソグラフィ工程の現像後におけるパターン倒れ、或いはパターン剥がれが起る原因としては、次のようなことが知られている。

すなわち、フォトリソを露光した後、現像処理が行われるが、現像後、レジストパターンから現像液を洗い流すためリンス液によってパターンのリンス(洗浄)がなされる。

このときリンス液として純水が一般に広く用いられている。

しかしリンス液として用いられている純水は非常に表面張力が大きい。

リンス液を用いてレジストパターンをリンスする際には、リンスされたパターンを乾燥する過程

Furthermore, also correctness or other performance improvement of sensitivity, pattern, image dimension is sought from photosensitive resin composition, simultaneously in addition to resolution.

[chemically amplifying type photosensitive resin composition] is proposed vis-a-vis this, as radiation-sensitive resin composition of high contrast which possesses photosensitive in radiation of short wavelength.

As for this chemically amplifying type photosensitive resin composition, including compound which generates acid due to lighting of radiation, acid spreading occurs from this acid generator by lighting of radiation, because with acid which occurs with catalytic image formation step, it is profitable in point etc which high sensitivity is acquired, replaces in conventional photosensitive resin composition, is.

[0004]

But as description above when narrowing advances, problem of the pattern breakdown, or pattern peeling in after developing lithography step was actualized.

These problem are remarkable in pattern formation where especially aspect ratio is high.

TRANSLATION STALLED this problem method substrate surface treatment substrate surface film-forming process resist substrate adhesion strength pattern breakdown pattern method

According to this method, pattern breakdown of certain extent and control of the pattern peeling are possible.

But, when narrowing advances, because contact area of resist pattern and the substrate becomes small, there is a limit in solution with this method.

[0005]

By way, next kind of thing is known as cause where the pattern breakdown, or pattern peeling in after developing lithography step happens.

After exposing namely, photoresist, development is done, but in order after developing, to wash away developer from resist pattern, you can do the rinse (Washing) of pattern with rinse liquid.

pure water is widely used generally at time of this as the rinse liquid.

But pure water which is used as rinse liquid surface tension is very large.

When rinse doing resist pattern making use of rinse liquid, with process which dries pattern which rinse is done, state

で、互いに隣接するパターン間にリンス液が留まった状態が生じる。

リンス液として純水を用いると、このレジストパターン間に留まったリンス液がその表面張力によって窪んだ状態となり、リンス液の表面張力により隣接するパターン間に負圧が生じ、このためレジストパターンの乾燥時に隣接するレジストパターンが互いに引っ張られる。

このとき複数のパターン間における表面張力による負圧に差が出ると、パターン倒れやパターン剥がれが起こることとなる(例えば、特許文献1～5参照)。

【0006】

上記のパターン間に留まるリンス液の表面張力による負圧に基づくパターン倒れやパターンの剥れの問題を解決するために、例えば、感光性樹脂組成物の成分調整や現像液、リンス液によるレジスト表面の改質により、レジスト表面とリンス液の接触角を特定の範囲にするパターン形成方法(特許文献1参照)、最終リンス液として、加熱された温純水、界面活性剤を含有する純水或いは純水と相溶性を有する有機溶媒を用いるパターン形成方法(特許文献2参照)、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤を用いるなどして液の表面張力或いはレジストパターンへの濡れ性を低下させたリンス液を用いるパターン形成方法(特許文献3参照)、アルコールなどの溶媒を含有する特定の表面張力を有するリンス液を用いるパターン形成方法(特許文献4参照)、リンス液として熱水などの低粘度のリンス液を用いるパターン形成方法(特許文献5参照)など多数報告されているが、なお安価でかつ安全性が高く、特に、微細で、アスペクト比の高いレジストパターンに対してパターン倒れやパターン剥がれを有効に防止できるリンス液が強く望まれている。

【0007】

【特許文献 1】

特公平6-105683号公報(1～4頁)

【特許文献 2】

特開平8-8163号公報(1～3頁)

【特許文献 3】

特開平7-142349号公報(1頁、8頁)

where the rinse liquid remains between pattern which is adjacent mutually occurs.

When pure water is used as rinse liquid, rinse liquid which remains between this resist pattern being surface tension, it becomes state which becomes depressed, suction occurs between pattern which is adjacent by the surface tension of rinse liquid, because of this resist pattern which is adjacent when drying resist pattern is pulled mutually.

When difference appears in suction with surface tension at time of the this in between pattern of plural, it means with that pattern breakdown and pattern peeling happen (for example patent literature 1 to 5 reference).

【0006】

In order to solve problem of peeling of pattern breakdown and pattern which are based on suction with surface tension of rinse liquid which remains between above-mentioned pattern, with ingredient preparation and developer, rinse liquid of the for example photosensitive resin composition pattern formation method which puts contact angle of resist surface and rinse liquid in specific range with improvement of resist surface, (patent literature 1 reference), as final rinse liquid, fluorine-based surfactant such as is used pattern formation method which uses organic solvent which possesses pure water or pure water and compatibility which contain hot pure water, boundary surfactant which is heated (patent literature 2 reference), as boundary surfactant doing, the surface tension of liquid or wettability to resist pattern pattern formation method which uses the rinse liquid which decreases (patent literature 3 reference), large number such as pattern formation method (patent literature 5 reference) which uses rinse liquid of hot water or other low viscosity pattern formation method which uses rinse liquid which possesses specific surface tension which contains alcohol or other solvent (patent literature 4 reference), as rinse liquid it is reported, but furthermore and the safety to be high with inexpensive, especially, with fine, rinse liquid which can prevent pattern breakdown and pattern peeling effectively vis-a-vis resist pattern where aspect ratio is high is strongly desired.

【0007】

[Patent Literature 1]

Japan Examined Patent Publication Hei 6- 105683 disclosure (1 - 4 page)

[Patent Literature 2]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 8- 8163 disclosure (1 - 3 page)

[Patent Literature 3]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 7- 142349 disclosure (1 page, 8 page)

## 【特許文献 4】

特開平7-140674号公報(1~2頁、4頁)

## 【特許文献 5】

特開平6-222570号公報(2~3頁)

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記のような状況に鑑み、本発明はリソグラフィー用リンス液、さらに詳細には半導体デバイス、フラットパネルディスプレイ(FPD)、カラーフィルター、回路素子等の製造に用いられる感光性樹脂組成物の現像工程で好適に用いられる、安価で安全性が高く、特に、微細で、アスペクト比の高いレジストパターンに対してパターン倒れやパターン剥がれを有効に防止できるリソグラフィー用リンス液およびそれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とするものである。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、リソグラフィー用リンス液として、水にエチレンオキシ基( $-\text{CH}(2)\text{CH}(2)\text{O}-$ )を有しフッ素を有しない非イオン性界面活性剤を含有せしめたものを用いることにより上記目的を達成できる、すなわち安価且つ安全で、特に微細でアスペクト比が大きなパターン形成においてもパターン倒れや剥がれを生じることなく、良好なパターン形成を行うことができることを見だし、本発明に至ったものである。

## 【0010】

すなわち、本発明は、水およびエチレンオキシ基( $-\text{CH}(2)\text{CH}(2)\text{O}-$ )を有しフッ素を有しない非イオン性界面活性剤を含有することを特徴とするリソグラフィー用リンス液に関する。

## 【0011】

また、本発明は、上記リソグラフィー用リンス液を用いて、現像後のレジストパターンのリンス処理を行うことを特徴とするレジストパターン形成方法に関する。

## 【0012】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

142349disclosure (1 page , 8page )

## [Patent Literature 4]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-140674disclosure (1 - 2 page , 4page )

## [Patent Literature 5]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-222570disclosure (2 - 3 page )

## [0008]

## [Problems to be Solved by the Invention]

As description above you consider to status , as for this invention the lithography rinse liquid , furthermore in detail semiconductor device , flat panel display (FPD), [karaafirutaa ], you are used for idealwith developing step of photosensitive resin composition which is used for circuit element or other production, the safety to be high with inexpensive , especially, with fine , It is something which designates that rinse liquid for lithography whichcan prevent pattern breakdown and pattern peeling effectively vis-a-vis resist pattern where aspect ratio is high and pattern formation method which uses that are offered as objective .

## [0009]

## [Means to Solve the Problems]

As for these inventors , as for result of examining diligent research , , As rinse liquid for lithography , it possesses ethylene oxy group ( $-\text{CH}(2)\text{CH}(2)\text{O}-$ ) in water andit can achieve above-mentioned objective by using those which contain nonionic surfactant which does not possess fluorine , namely inexpensive and beingsafe, without causing pattern breakdown and peeling regarding pattern formation where aspect ratio is large with especially fine , It is something which discovers fact that it can do thesatisfactory pattern formation , reaches to this invention .

## [0010]

namely, this invention has water and ethylene oxy group ( $-\text{CH}(2)\text{CH}(2)\text{O}-$ ) and regards rinse liquid for the lithography which designates that nonionic surfactant which does not possess fluorine is contained as feature.

## [0011]

In addition, this invention regards resist pattern formation method which designates that the rinse of resist pattern after developing is done making use of rinse liquid for above-mentioned lithography , as feature.

## [0012]

Below, this invention is explained furthermore in detail.



まず、本発明のリソグラフィー用リンス液において用いられる水としては、蒸留、イオン交換処理、フィルター処理、各種吸着処理等により、有機不純物、金属イオン等が除去されたもの、特に純水が好ましい。

## 【0013】

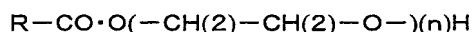
また、本発明のリソグラフィー用リンス液において用いられる界面活性剤は、エチレンオキシ基(-CH(2)CH(2)O-)を有しフッ素原子を有しない非イオン性界面活性剤であれば何れのものでも良い。

本発明のリンス液で用いられる非イオン性界面活性剤の代表的なものを例示すると、例えば以下(a)~(h)の非イオン性界面活性剤が挙げられる。

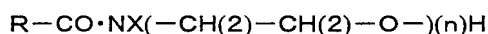
本発明のリンス液で用いられる非イオン性界面活性剤がこれら代表例として例示したものに限られないことはもちろんである。

## 【0014】

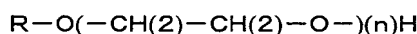
(a)



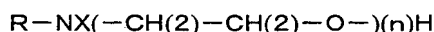
(b)



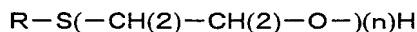
(c)



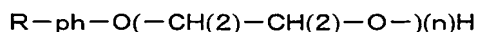
(d)



(e)



(f)



(g)

ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールブロック共重合体

(h)

アセチレンアルコール類或いはアセチレングリコール類のエチレンオキサイド付加物またはエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド付加物

なお、上記(a)~(f)の式中、Rは、フッ素原子を含まない、置換基を有していてもよい、飽和または不飽和アルキル基を表し、Xは、Hまたは(-

First, those where organic impurity, metal ion, etc is removed by distillation, ion exchange treatment, filter treatment and various adsorption etc as water which is used in the rinse liquid for lithography of this invention. Especially pure water is desirable.

## 【0013】

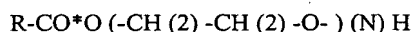
In addition, boundary surfactant which is used in rinse liquid for the lithography of this invention has ethylene oxy group (-CH(2)CH(2)O-) and if it is a nonionic surfactant which does not possess fluorine atom, is good any ones.

When representative ones of nonionic surfactant which is used with rinse liquid of this invention are illustrated, below for example (A) - you can list nonionic surfactant of the (H).

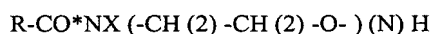
nonionic surfactant which is used with rinse liquid of this invention what is not limited to those which it illustrated as these representative example is of course.

## 【0014】

(A)



(B)



(C)



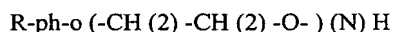
(D)



(E)



(F)



(G)

polyethylene glycol \* polypropylene glycol block copolymer

(H)

ethylene oxide addition product or ethylene oxide and propylene oxide adduct of acetylene alcohols or acetylene glycols

Furthermore, description above (A) - in Formula of (F), R does not include fluorine atom, optionally substituted, saturated or unsaturated alkyl group is displayed, X H or (-CH

CH(2)-CH(2)-O-(n)Hを表し、phはフェニレン基を表し、nは各々独立して正の整数を表す。

また、アセチレンアルコール類およびアセチレングリコール類としては、例えば次の一般式(A)または(B)で示されるものが代表的なものとして挙げられる。

[0015]

[化 1]

[0016]

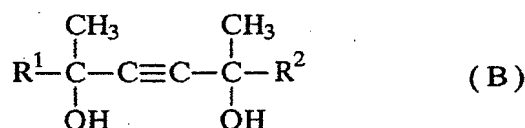
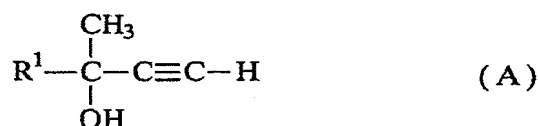
(2) -CH (2) -O- ) (N) displays H, PH displays phenylene group , N independently, displays the positive integer .

In addition, for example following General Formula (A) or those which are shown with (B) making representative ones as acetylene alcohols and acetylene glycols , it is listed.

[0015]

[Chemical Formula 1]

[0016]



(式中、R1およびR2は、同一でも異なっているもよい、直鎖または分岐鎖アルキル基を表す。)

[0017]

本発明のリソグラフィー用リンス液で用いられる上記非イオン性界面活性剤として好ましいものを具体的に例示すると、例えば、竹本油脂社製、パイオニンD-225(ポリオキシエチレンひまし油エーテル)、パイオニンD-2506D(ポリエチレングリコールジオレイルエステル)、パイオニンD-3110(ポリオキシエチレンアルキルアミノエーテル)、パイオニンP-1525(ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールブロック共重合体)、Air Products & Chemical Inc. 製、サーフィノール420、同440(夫々アセチレングリコール類のポリエチレンオキサイドの1モル、3.5モル付加物)、同2502(アセチレングリコール類のエチレンオキサイド5モル、プロピレンオキサイド2モル付加物)などを挙げることができる。

また、本発明において用いられる上記非イオン性界面活性剤は、多種類のものが市販されており、安価に入手可能で安全性にも優れている。

(In Formula, R1 and R2 may be, being same, differing, straight chain or branched chain alkyl group is displayed.)

[0017]

When desirable ones are illustrated concretely as above-mentioned nonionic surfactant which is used with rinse liquid for lithography of this invention , the for example Takemoto Oil & Fat Co. Ltd. (DB 69-057-8794 ) supplied , Pionin D- 225 (polyoxyethylene castor oil ether ) , Pionin D- 2506 D (polyethylene glycol dioleil ester ) , Pionin D- 3110 (polyoxyethylene alkyl amino ether ) , Pionin P-1525 (polyethylene glycol \* polypropylene glycol block copolymer ) , Air Products s&Chemical inc. Make, Surfynol 420, same 440 (1 mole , 3.5mole adduct of polyethylene oxide of respectively acetylene glycols ) , Same 2502 (ethylene oxide 5mole , propylene oxide 2mole adduct of acetylene glycols ) etc can be listed.

In addition, regarding to this invention, as for above-mentioned nonionic surfactant which is used, those of multiple kinds are marketed, in inexpensive in the obtainable

る。

【0018】

本発明においては、非イオン性界面活性剤は、単独で用いられても、2種以上が併用されてもよい。

また、本発明の非イオン性界面活性剤は、リソグラフィー用リンス液中、通常20～5,000ppm、好ましくは50～3,000ppmの量で用いられる。

含有量が20ppm未満の場合は、活性剤添加の効果が表れ難くなり、パターン倒れまたはパターン剥離の発生率が高くなる。

また、5,000ppmより高い場合は使用する界面活性剤によってはパターンの膨潤等が起り易くなり、パターン倒れまたはパターン剥離の発生率が高くなることが多くなる。

【0019】

なお、本発明においては、リンス液の表面張力、フォトレジストへの濡れ性を改善するため、必要であれば更に水に可溶な有機溶剤を添加してもよい。

これら溶剤は水との均質液とされて用いられる。

水に可溶な有機溶媒としては、水に対して0.1重量%以上溶解する溶媒であれば特に制限はなく、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、アルキルセロソルブアセテート、プロピレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、ブチルカルビトール、カルビトールアセテート、テトラヒドロフラン等の溶媒が挙げられる。

これら具体例は単に有機溶媒の例として挙げたにすぎないもので、本発明で使用される有機溶媒がこれらの溶媒に限られるものではない。

これら溶剤は、通常水100重量部に対し10重量部以下の量で用いられる場合が多い。

【0020】

次に、本発明のリソグラフィー用リンス液が適用

are superior even in safety .

[0018]

Regarding to this invention, as for nonionic surfactant , being used and 2 kinds or more it may be jointly used with alone .

In addition, nonionic surfactant of this invention , in rinse liquid for lithography , is used at quantity of usually 20 - 5,000 ppm , preferably 50~3,000ppm .

When content is under 20 ppm , effect of activity agent addition becomes difficult to be expressed, incidence rate of pattern breakdown or pattern exfoliation becomes high.

In addition, when it is higher than 5,000 ppm , with boundary surfactant which is used swelling etc of pattern is likely to happen, it becomes many for incidence rate of pattern breakdown or pattern exfoliation to become high.

[0019]

Furthermore, regarding to this invention, in order to improve wettability to surface tension , photoresist of rinse liquid , if it is necessary, furthermore it is possible to add soluble organic solvent to water.

These solvent are used as uniform liquid of water.

As soluble organic solvent in water, if 0.1 weight% or greater it is a solvent which is melted vis-a-vis water, there is not especially restriction, can list the for example methyl alcohol , ethyl alcohol , isopropyl alcohol or other alcohols , acetone , methylethyl ketone or other ketones , methyl acetate , ethylacetate , ethyl lactate or other esters , dimethylformamide , dimethyl sulfoxide , methyl cellosolve , cellosolve , butyl cellosolve , cellosolve acetate , alkyl cellosolve acetate , propylene glycol alkyl ether , propylene glycol alkyl ether acetate , butyl carbitol , carbitol acetate , tetrahydrofuran or other solvent .

These embodiment you only listed simply as example of organic solvent being something, are not something where organic solvent which is used with the this invention is limited to these solvent .

As for these solvent , when it is used at quantity of 10 parts by weight or less usually vis-a-vis water 100 parts by weight is many.

[0020]

Next, you explain concerning formation method of resist

されるレジストパターンの形成方法について説明する。

本発明のリソグラフィー工程は、公知のポジ型の感光性樹脂組成物、ネガ型の感光性樹脂組成物を用いてレジストパターンを形成する方法として知られた何れのものであってもよい。

本発明のリソグラフィー用リンス液が適用される代表的なレジストパターン形成方法をあげると、次のような方法が挙げられる。

【0021】

まず、必要に応じて前処理されたシリコン基板、ガラス基板等に、感光性樹脂組成物をスピコート法など従来から公知の塗布法により塗布する。

感光性樹脂組成物の塗布に先立ち或いは塗布形成されたレジスト膜上に、必要に応じ反射防止膜が塗布、形成されてもよい。

基板に塗布された感光性樹脂組成物は、例えばホットプレート上でプリベークされて溶剤が除去され、厚さが通常0.5～2.5ミクロン程度のフォトレジスト膜とされる。

プリベーク温度は、用いる溶剤或いは感光性樹脂組成物により異なるが、通常20～200℃、好ましくは50～150℃程度の温度で行われる。

フォトレジスト膜はその後、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、超高圧水銀ランプ、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、軟X線照射装置、電子線描画装置など公知の照射装置を用い、必要に応じマスクを介して露光が行われる。

露光後、必要に応じベーキングを行った後、例えばパドル現像などの方法で現像が行われ、レジストパターンが形成される。

レジストの現像は、通常アルカリ性現像液を用いて行われる。

アルカリ性現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)などの水溶液或いは水性溶液が用いられる。

現像処理後、リンス液を用いてレジストパターンのリンス(洗浄)が行われる。

なお、形成されたレジストパターンは、エッチング、メッキ、イオン拡散、染色処理などのレジストとして用いられ、その後必要に応じ剥離される。

pattern where rinse liquid for lithography of this invention is applied.

lithography step of this invention is good any ones which are known as method which forms resist pattern making use of photosensitive resin composition of photosensitive resin composition, negative type of the positive type of public knowledge.

When representative resist pattern formation method where rinse liquid for lithography of this invention is applied is increased, you can list next kind of method.

[0021]

First, in silicon substrate, glass substrate etc which according to need preprocessing is done, photosensitive resin composition application is done spin coating method etc with painting method of public knowledge from until recently.

It precedes application of photosensitive resin composition and or on resist film which coating formation is done, antireflective film application, may be formed according to need.

As for photosensitive resin composition which application is done, prebake being done on the for example hot plate, solvent is removed in substrate, thickness makes photoresist film of usually 0.5 - 2.5 micron extent.

prebake temperature differs depending upon solvent or photosensitive resin composition which is used, but usually 20 - 200 °, it is done with temperature of preferably 50~150° extent.

photoresist film is done after that through mask, making use of the illuminator of public knowledge such as high pressure mercury lamp, metal halide lamp, ultrahigh pressure mercury lamp, KrF excimer laser, arf excimer laser, soft x-ray illuminator, electron beam drawing device, according to need exposure.

After exposing, after doing baking according to need, development is done with for example puddle development or other method, resist pattern is formed.

Development of resist is done making use of alkaline developer usually.

As alkaline developer, it can use for example sodium hydroxide, tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) or other aqueous solution or aqueous solution.

rinse (Washing) of resist pattern is done after development, making use of the rinse liquid.

Furthermore, resist pattern which was formed is used as etching, plating, ion scattering, dyeing or other resist, is exfoliated after that according to need.

る。

【0022】

本発明のリソグラフィー用リンス液は、何れの感光性樹脂組成物により形成されたレジストパターンに対しても適用することができる。

本発明のリソグラフィー用リンス液が適用できる感光性樹脂組成物の代表的なものを例示すると、ポジ型では、例えば、キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるもの、化学増幅型感光性樹脂組成物などが、ネガ型では、例えば、ポリケイ皮酸ビニル等の感光性基を有する高分子化合物を含むもの、芳香族アジド化合物を含有するもの或いは環化ゴムとビスアジド化合物からなるようなアジド化合物を含有するもの、ジアゾ樹脂を含むもの、付加重合性不飽和化合物を含む光重合性組成物、化学増幅型ネガ型感光性樹脂組成物などが挙げられる。

【0023】

本発明のリソグラフィー用リンス液が好適に適用できる感光性樹脂組成物として、キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるポジ型感光性樹脂組成物が挙げられるが、このキノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるポジ型感光性樹脂組成物において用いられるキノンジアジド系感光剤およびアルカリ可溶性樹脂を具体的に例示すると、キノンジアジド系感光剤としては、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸、これらのスルホン酸のエステル或いはアミドなどが、またアルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、アクリル酸或はメタクリル酸の共重合体などが挙げられる。

ノボラック樹脂としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノール等のフェノール類の1種又は2種以上と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド等のアルデヒド類の1種以上から製造されるものが好ましいものとして挙げられる。

【0024】

また、化学増幅型の感光性樹脂組成物は、ポジ型であれネガ型であれ本発明のリンス液が適用されるに好ましいものである。

【0022】

Vis-a-vis resist pattern which was formed by no photosensitive resin composition it can apply the rinse liquid for lithography of this invention .

When representative ones of photosensitive resin composition which can apply rinse liquid for lithography of this invention are illustrated, with positive type , those which consist of for example quinone diazide-based photosensitizer and alkali soluble resin . chemically amplifying type photosensitive resin composition etc, with negative type , those which include polymeric compound which possesses for example poly vinyl cinnamate or other photosensitive group . Those which contain kind of azide compound which consists of thing or cyclized rubber and bisazide compound which contain aromatic azide compound . Those which include diazo resin . You can list photopolymerizable composition , chemically amplifying type negative type photosensitive resin composition etc which includes addition polymerizable unsaturated compound .

【0023】

You can list positive type photosensitive resin composition which consists of quinone diazide-based photosensitizer and alkali soluble resin as photosensitive resin composition which can apply to ideal rinse liquid for lithography of the this invention , but when quinone diazide-based photosensitizer and alkali soluble resin which are used in positive type photosensitive resin composition which consists of this quinone diazide-based photosensitizer and alkali soluble resin are illustrated concretely, as quinone diazide-based photosensitizer , 1, 2 -benzoquinone di azido - 4- sulfonic acid , 1,2-naphthoquinone-diazido-4-sulfonic acid , 1,2-naphthoquinone-diazido-5-sulfonic acid , copolymer etc of novolak resin , poly vinyl phenol , polyvinyl alcohol , acrylic acid or methacrylic acid you can list the ester or amide etc of these sulfonic acid , in addition as alkali soluble resin .

As novolak resin , it is listed as those whose those which are produced from one, two or more kinds of phenol , o-cresol , m-cresol , p-cresol , xylenol or other phenols and one kind or more of the formaldehyde , paraformaldehyde or other aldehydes are desirable.

【0024】

In addition, as for photosensitive resin composition of chemically amplifying type , with positive type with that negative type rinse liquid of that this invention is applied is desirable ones.

化学増幅型レジストは、放射線照射により酸を発生させ、この酸の触媒作用による化学変化により放射線照射部分の現像液に対する溶解性を変化させてパターンを形成するもので、例えば、放射線照射により酸を発生させる酸発生化合物と、酸の存在下に分解しフェノール性水酸基或いはカルボキシル基のようなアルカリ可溶性基が生成される酸感応性基含有樹脂からなるもの、アルカリ可溶樹脂と架橋剤、酸発生剤からなるものが挙げられる。

## 【0025】

本発明のリソグラフィー用リンス液は、特に、微細で、アスペクト比の高いレジストパターンに対しても有効にパターン倒れ、パターン剥離を改善することができるものであり、このような微細なレジストパターンが形成されるリソグラフィー工程、すなわち、露光光源として、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザー、更にはX線、電子線などを用いる、250nm以下の露光波長での露光を含むリソグラフィー工程によりレジストパターンを形成する方法が好ましい方法として挙げられる。

さらに、レジストパターンのパターン寸法でみると、ライン・アンド・スペース・パターンにおける線幅、またはコンタクトホール・パターンにおける孔径が300nm以下のレジストパターンを形成するリソグラフィー工程を含むものが好ましい。

## 【0026】

本発明のリンス液は、水、例えば純水を用いて現像後のレジストパターンをリンスした後の最終リンス液として用いてもよいし、また本発明のリンス液のみを用いて現像後のレジストパターンのリンス処理を行ってもよいが、本発明のリンス液の適用方法がこれらに限定されるものではない。

例えば、必要に応じ水によるパターン洗浄を行った後本発明のリンス液を用いてパターンのリンス処理を行い、さらに水、例えば純水でリンス処理を行う方法による適用などであっても良い。

## 【0027】

以下に本発明をその実施例をもって説明するが、本発明の態様はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0028】

実施例1～22、比較例1～11(リンス液の調整) 純水に表1の界面活性剤A～Iを各々表2および表3の濃度となるよう添加し、常温で1時間攪

Generating acid due to irradiation, with catalysis of this acid the solubility for developer of irradiated portion with chemical conversion changing, being something which forms pattern, it disassembles chemically amplifying resist, underexisting of acid generator and acid which generate acid due to for example irradiation and those which consist of acid-sensitive group-containing resin where alkali soluble group like phenolic hydroxy group or carboxyl group is formed. You can list those which consist of alkali soluble resin and crosslinking agent, acid generator.

## 【0025】

rinse liquid for lithography of this invention, especially, with fine, being something which can improve pattern breakdown, pattern exfoliation effectively vis-a-vis resist pattern where aspect ratio is high, uses KrF excimer laser and the ArF excimer laser, furthermore X-ray, electron beam etc as lithography step. namely, exposure light source where microscopic resist pattern a this way is formed, method which forms resist pattern with lithography step which includes the exposure with exposure wavelength of 250 nm or less it is listed as preferred method.

Furthermore, when you see with pattern dimension of resist pattern, those which include lithography step where linewidth, in line-and-space \* pattern or hole diameter in the contact hole \* pattern forms resist pattern of 300 nm or less are desirable.

## 【0026】

It is possible to use rinse liquid of this invention, rinse after doing resist pattern after developing, as final rinse liquid making use of water and for example pure water it is possible to do rinse of resist pattern after developing, and, in addition making use of only rinse liquid of the this invention, but it is not something where application method of the rinse liquid of this invention is limited in these.

After washing pattern with water, according to need for example it does rinse of pattern making use of rinse liquid of this invention, furthermore it is good even with water and with method which does rinse with for example pure water application etc.

## 【0027】

this invention is explained below with Working Example, but embodiment of the this invention is not something which is limited in these Working Example.

## 【0028】

Boundary surfactant A of Table 1 - I in order to become concentration of each Table 2 and Table 3, were added in Working Example 1~22, Comparative Example 1~11

拌、溶解させることにより、実施例1～22および比較例1～11のリンス液R-1～R-33を調整した。

(Adjustment of rinse liquid) pure water, rinse liquid R- 1 of the Working Example 1~22 and Comparative Example 1~11 - R- 33 was adjusted by with ambient temperature 1 hour agitating and melts.

【0029】

[0029]

【表 1】

[Table 1]

【0030】

[0030]

表 1

	界面活性剤名	オキシエチレン基の有無	T y p e
A	パイオニンD-225	有	非イオン性
B	パイオニンD-2506D	有	非イオン性
C	パイオニンD-3110	有	非イオン性
D	パイオニンP-1525	有	非イオン性
E	サーフィノール420	有	非イオン性
F	サーフィノール440	有	非イオン性
G	パイオニンA-70-F	無	アニオン型
H	パイオニンB-231	無	カチオン型
I	パイオニンC-157A	無	両性型

表中、界面活性剤Aはポリオキシエチレンひまし油エーテル、同Bはポリエチレングリコールジオレイルエステル、同Cはポリオキシエチレンアルキルアミノエーテル、同Dはポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールブロック共重合体、同Eはアセチレングリコール類のエチレンオキサイド付加物、同Fはアセチレングリコール類のポリエチレンオキサイド付加物、同Gはジオクチルホスフェート、同HはC(12)アルキルジメチルベンジルアンモニウム・クロライド、同IはC(12)アルキルジメチルベタインである。

As for in the table, boundary surfactant A as for polyoxyethylene castor oil ether, same B as for polyethylene glycol dioleil ester, same C as for polyoxyethylene alkyl amino ether, same D as for polyethylene glycol \* polypropylene glycol block copolymer, same E as for ethylene oxide addition product, same F of acetylene glycols as for polyethylene oxide adduct, same G of acetylene glycols as for dioctyl phosphate, same H as for C (12) alkyl dimethyl benzyl ammonium \* chloride, same I it is a C (12) alkyl dimethyl betaine.

【0031】

[0031]

【表 2】

[Table 2]

【0032】

【0032】

表 2

実施例	リンス液	界面活性剤	濃度 (ppm)
1	R-1	A	100
2	R-2	A	1000
3	R-3	A	3000
4	R-4	B	100
5	R-5	B	300
6	R-6	B	500
7	R-7	B	2000
8	R-8	C	50
9	R-9	C	100
10	R-10	C	500
11	R-11	C	3000
12	R-12	D	100
13	R-13	D	300
14	R-14	D	500
15	R-15	D	1000
16	R-16	D	2000
17	R-17	E	50
18	R-18	E	100
19	R-19	E	500
20	R-20	F	50
21	R-21	F	100
22	R-22	F	500

【表 3】

[Table 3]



【0033】

[0033]

表 3

比較例	リンス液	界面活性剤	濃度 (ppm)
1	R-23	なし	—
2	R-24	G	100
3	R-25	G	1000
4	R-26	G	3000
5	R-27	G	5000
6	R-28	H	200
7	R-29	H	500
8	R-30	H	1500
9	R-31	I	100
10	R-32	I	1000
11	R-33	I	3000

## 実施例 23

クラリアント社製反射防止膜AZ KrF-17Bを東京エレクトロン社製スピナーにより6インチシリコンウェハーに回転塗布し、190℃、90秒間ホットプレートにてベークを行い、800Åの膜が得られるように調整した。

膜厚はプロメトリスク社製膜厚測定装置にて測定した。

次にクラリアント社製フォトレジストAZDX5160 P('AZ'は登録商標、以下同じ)を、得られた反射防止膜上に回転塗布し、130℃、60秒間ホットプレートにてベークを行い、0.51μmのレジスト膜が得られるように調整した。

そしてキャノン社製縮小投影露光装置FPA3000EX5(波長248nm)にて、2/3Annulerを使用し露光した。

露光後、ホットプレートにて110℃、60秒間ベークを行い、クラリアント社製現像液AZ 300MIFデベロッパ(2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)を用いパドル現像(2℃、1分間)した。

## Working Example 23

spin coating it did Clariant supplied antireflective film azkrf-17 B in 6 inch silicon wafer with Tokyo Electron Limited make spin coater , 190 \*, did bake with 90 second hot plate , in order for film of 800 Å to be acquired, it adjusted.

It measured film thickness with [purometrisuku] supplied film thickness measuring apparatus .

spin coating it did on antireflective film which acquires Clariant supplied photoresist AZD X5160 P (As for 'AZ' same below registered trademark , ), next 130 \*, did bake with 60 second hot plate , in order for resist film of 0.51 μm to be acquired, it adjusted.

And with Canon supplied reducing projection aligner FP A3000 E X5 (wavelength 248nm), you used 2/3 Annuler and exposed.

After exposing, 110 \*, to do 60 second bake with hot plate , puddle development (23 \*, 1 minute ) making use of Clariant supplied developer AZ 300 MIF [deberoppaa] (2.38 weight% tetramethyl ammonium hydroxide solution ).

3°C、1分間)した。

次いで、純水でリンス後、実施例1のリンス液R-1でリンス処理を行い、スピン乾燥し、レジストパターンを得た。

得られたレジストパターンを、表面観察装置KLA (KLAテンコール社製)にて、パターンサイズが140nmである1:1のライン・アンド・スペースを観察することにより、パターン倒れの評価を行った。

その結果を表4に示す。

なおパターン倒れ発生率は、被検体の観察時被検体中にパターン倒れが1つでも確認できればパターン倒れありとし、複数の被検体におけるパターン倒れありの被検体が存在する割合として示した。

【0034】

実施例24~44リンス液をR-1に代えてR-2~R-22とすること以外は実施例1と同様に行い、表4の結果を得た。

【0035】

【表4】

【0036】

Next, with pure water after rinse, it did rinse with rinse liquid R-1 of Working Example 1, spin drying did, acquired resist pattern.

resist pattern which it acquires, with surface observation device KLA (KLA-Tencor Japan Ltd. (DB 69-169-0994) supplied), evaluation of the pattern breakdown was done 1 pattern size is 140 nm : by observing line-and-space of 1.

Result is shown in Table 4.

Furthermore as for pattern breakdown incidence rate, when observing object being tested pattern breakdown being one in object being tested, if you can verify, there was a pattern breakdown wherethere is a pattern breakdown and with does, in object being tested of plural and itshowed as ratio where object being tested exists.

[0034]

Replacing Working Example 24~44rinse liquid to R-1, R- it did other than thing which ismade 2 - R- 22 in same way as Working Example 1, acquired result of Table 4.

[0035]

[Table 4]

[0036]

表 4

実施例	リンス液	界面活性剤	パターン倒れ発生率 (%)
2 3	R - 1	A	0
2 4	R - 2	A	0
2 5	R - 3	A	1 5
2 6	R - 4	B	0
2 7	R - 5	B	0
2 8	R - 6	B	0
2 9	R - 7	B	1 0
3 0	R - 8	C	0
3 1	R - 9	C	0
3 2	R - 1 0	C	0
3 3	R - 1 1	C	1 0
3 4	R - 1 2	D	0
3 5	R - 1 3	D	0
3 6	R - 1 4	D	0
3 7	R - 1 5	D	0
3 8	R - 1 6	D	1 0
3 9	R - 1 7	E	0
4 0	R - 1 8	E	0
4 1	R - 1 9	E	0
4 2	R - 2 0	F	0
4 3	R - 2 1	F	0
4 4	R - 2 2	F	0

比較例12～22リンス液をR-1に代えてR-2  
3～R-33とすること以外は実施例1と同様に  
行い、表5の結果を得た。

【0037】

Replacing Comparative Example 12~22rinse liquid to R-1,  
R- it did other than thing which is made 23 - R- 33 in same  
way as Working Example 1, acquired result of Table 5 .

[0037]

【表 5】

[Table 5]

【0038】

[0038]

表 5

比較例	リンス液	界面活性剤	パターン倒れ発生率 (%)
1 2	R - 2 3	なし	1 0 0
1 3	R - 2 4	G	1 0 0
1 4	R - 2 5	G	1 0 0
1 5	R - 2 6	G	1 0 0
1 6	R - 2 7	G	1 0 0
1 7	R - 2 8	H	1 0 0
1 8	R - 2 9	H	1 0 0
1 9	R - 3 0	H	1 0 0
2 0	R - 3 1	I	1 0 0
2 1	R - 3 2	I	1 0 0
2 2	R - 3 3	I	1 0 0

## 実施例 45

クラリアント社製反射防止膜AZ ArF1C5Dを東京エレクトロン社製スピナーにより6インチシリコンウェハーに回転塗布し、200℃、60秒間ホットプレートにてベークを行い、390Åの膜が得られるように調整した。

膜厚はプロメトリスク社製膜厚測定装置にて測定した。

次にクラリアント社製フォトレジスAZExp. T9479を、得られた反射防止膜上に回転塗布し、130℃、60秒間ホットプレートにてベークを行い、0.44μmのレジスト膜が得られるように調整した。

そしてニコン社製ステッパーNSR-305B(波長193nm)にて、2/3Annulerを使用し露光した。

露光後、ホットプレートにて110℃、60秒間ベークを行い、クラリアント社製現像液AZ 300M IFデベロッパー(2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)を用いパドル現像(2

## Working Example 45

spin coating it did Clariant supplied antireflective film azar F1 C5 D in 6 inch silicon wafer with Tokyo Electron Limited make spin coater , 200 \*, did bake with 60 second hot plate , in order for film of 390 Å to be acquired, it adjusted.

It measured film thickness with [purometorisuku ] supplied film thickness measuring apparatus .

spin coating it did on antireflective film which acquires Clariant supplied photo Regis azexp.t 9479, next 130 \*, did bake with 60 second hot plate , in order for resist film of 0.44;mu m to be acquired, it adjusted.

And Nikon Corporation (DB 69-055-0868 ) with supplied stepper NSR- 305 B (wavelength 193nm ), you used 2/3 Annuler and exposed.

After exposing, 110 \*, to do 60 second bake with hot plate , puddle development (23 \*, 1 minute )making use of Clariant supplied developer AZ 300 MIF [deberoppaa ] (2.38 weight% tetramethyl ammonium hydroxide solution ).

3°C、1分間)した。

次いで純水でリンス後、実施例1のリンス液R-1でリンス処理を行い、スピンドライレジストパターンを得た。

得られたレジストパターンを、表面観察装置KLAにて、パターンサイズが130nmである1:1のライン・アンド・スペースを観察することにより、パターン倒れの評価を行った。

その結果を表6に示す。

【0039】

実施例46～66リンス液をR-1に代えてR-2～R-22とすること以外は実施例45と同様に行い、表6の結果を得た。

【0040】

【表 6】

【0041】

Next, with pure water after rinse, it did rinse with rinse liquid R-1 of Working Example 1, spin drying did and acquired resist pattern.

resist pattern which it acquires, with surface observation device KLA, evaluation of pattern breakdown was done 1 pattern size is 130 nm : by observing line-and-space of 1.

Result is shown in Table 6.

[0039]

Replacing Working Example 46~66rinse liquid to R-1, R- it did other than thing which is made 2 - R- 22 in same way as Working Example 45, acquired result of Table 6.

[0040]

[Table 6]

[0041]

表 6

実施例	リンス液	界面活性剤	パターン倒れ発生率 (%)
45	R-1	A	0
46	R-2	A	0
47	R-3	A	15
48	R-4	B	0
49	R-5	B	0
50	R-6	B	0
51	R-7	B	0
52	R-8	C	0
53	R-9	C	0
54	R-10	C	0
55	R-11	C	0
56	R-12	D	0
57	R-13	D	0
58	R-14	D	0
59	R-15	D	0
60	R-16	D	10
61	R-17	E	0
62	R-18	E	0
63	R-19	E	0
64	R-20	F	0
65	R-21	F	0
66	R-22	F	0

比較例23～33リンス液をR-1に代えてR-2  
3～33とすること以外は実施例45と同様に行  
い、表7の結果を得た。

【0042】

Replacing Comparative Example 23~33rinse liquid to R- 1,  
R- it did other than thing which ismade 23 - 33 in same way  
as Working Example 45, acquired result of the Table 7 .

[0042]

【表 7】

[Table 7]

【0043】

[0043]

表 7

比較例	リンス液	界面活性剤	パターン倒れ発生率 (%)
2 3	R - 2 3	なし	1 0 0
2 4	R - 2 4	G	1 0 0
2 5	R - 2 5	G	1 0 0
2 6	R - 2 6	G	1 0 0
2 7	R - 2 7	G	1 0 0
2 8	R - 2 8	H	1 0 0
2 9	R - 2 9	H	1 0 0
3 0	R - 3 0	H	1 0 0
3 1	R - 3 1	I	1 0 0
3 2	R - 3 2	I	1 0 0
3 3	R - 3 3	I	1 0 0

## 実施例 67

クラリアント社製フォトレジストAZ EXP. 5555を東京エレクトロン社製スピナーにより6インチシリコンウェハーに回転塗布し、110℃、120秒間ホットプレートにてベークを行い、0.275μmの膜が得られるように調整した。

膜厚はプロメトリスク社製膜厚測定装置にて測定した。

そして日立社製電子線(EB)照射装置HLD-800にて電子線照射後、ホットプレートにて110℃、120秒間ベークを行い、クラリアント社製現像液AZ 300MIFデベロッパ(2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)を用いパドル現像(23℃、1分間)した。

現像後、純水でリンスし、次いで実施例1のリンス液R-1でリンス処理を行い、スピン乾燥しレジストパターンを得た。

得られたレジストパターンを、KLAにてパターンサイズが80nmである1:1のライン・アンド・ス

## Working Example 67

Clariant supplied photoresist AZEXP. spin coating it did 5555 in 6 inch silicon wafer with Tokyo Electron Limited make spin coater, 110°, did bake with 120 second hot plate, in order for film of 0.275μm to be acquired, it adjusted.

It measured film thickness with [purometorisuku] supplied film thickness measuring apparatus.

And Hitachi supplied electron beam (EB) with illuminator HLD- 800 after electron beam illumination, 110°, to do 120 second bake with hot plate, puddle development (23°, 1 minute) making use of Clariant supplied developer AZ 300 MIF[deberoppaa] (2.38 weight% tetramethyl ammonium hydroxide solution).

After developing, rinse it did with pure water, did rinse next with rinse liquid R- 1 of Working Example 1, spin drying did and acquired resist pattern.

evaluation of pattern breakdown was done resist pattern which it acquires, 1 the pattern size is 80 nm with KLA: by

ペースを観察することにより、パターン倒れの評価を行った。

その結果を表8に示す。

【0044】

実施例68～87リンス液をR-1に代えてR-2～R-15およびR-17～R-22とすること以外は実施例67と同様に行い、表8の結果を得た。

【0045】

【表 8】

【0046】

observing line-and-space of 1.

Result is shown in Table 8 .

[0044]

Replacing Working Example 68~87rinse liquid to R- 1, R- 2 - R- 15 and R- it did other than thething which is made 17 - R- 22 in same way as Working Example 67, acquiredresult of Table 8 .

[0045]

[Table 8]

[0046]



表 8

実施例	リンス液	界面活性剤	パターン倒れ発生率 (%)
67	R-1	A	0
68	R-2	A	0
69	R-3	A	0
70	R-4	B	0
71	R-5	B	0
72	R-6	B	0
73	R-7	B	10
74	R-8	C	0
75	R-9	C	0
76	R-10	C	0
77	R-11	C	10
78	R-12	D	0
79	R-13	D	0
80	R-14	D	0
81	R-15	D	10
82	R-17	E	0
83	R-18	E	0
84	R-19	E	0
85	R-20	F	0
86	R-21	F	0
87	R-22	F	0

比較例34～44リンス液をR-1に代えてR-2  
3～R-33とすること以外は実施例67と同様  
に行い、表9の結果を得た。

【0047】

【表 9】

【0048】

Replacing Comparative Example 34-44rinse liquid to R-1,  
R- it did other than thing which is made 23 - R- 33 in same  
way as Working Example 67, acquired result of Table 9 .

【0047】

[Table 9]

【0048】

表 9

比較例	リンス液	界面活性剤	パターン倒れ発生率 (%)
3 4	R - 2 3	なし	1 0 0
3 5	R - 2 4	G	1 0 0
3 6	R - 2 5	G	1 0 0
3 7	R - 2 6	G	1 0 0
3 8	R - 2 7	G	1 0 0
3 9	R - 2 8	H	1 0 0
4 0	R - 2 9	H	1 0 0
4 1	R - 3 0	H	1 0 0
4 2	R - 3 1	I	1 0 0
4 3	R - 3 2	I	1 0 0
4 4	R - 3 3	I	1 0 0

## 実施例 88

クラリアント社製反射防止膜AZ KrF-17Bを東京エレクトロン社製スピナーにより6インチシリコンウェハーに回転塗布し、190℃、90秒間ホットプレートにてベークを行い、800Åの膜が得られるように調整した。

膜厚はプロメトリスク社製膜厚測定装置にて測定した。

次にクラリアント社製フォトリソAZ DX516 OPを、得られた反射防止膜上に回転塗布し、130℃、60秒間ホットプレートにてベークを行い、0.51μmのレジスト膜が得られるように調整した。

そしてキャノン社製縮小投影露光装置FPA3000EX5(波長248nm)にて、2/3Annulerを使用し、フォーカスを変えながら、9本の1:1ライン・アンド・スペースパターンの露光を順次行った後、ホットプレートにて110℃、60秒間ベークを行い、クラリアント社製現像液AZ300MIFデベロッパ(2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)を用いパドル現像(23℃、1分間)した。

## Working Example 88

spin coating it did Clariant supplied antireflective film azkrf-17 B in 6 inch silicon wafer with Tokyo Electron Limited make spin coater , 190 °, did bake with 90 second hot plate , in order for film of 800 Å to be acquired, it adjusted.

It measured film thickness with [purometorisuku] supplied film thickness measuring apparatus .

spin coating it did on antireflective film which acquires Clariant supplied photoresist AZD X5160 P, next 130 °, did bake with 60 second hot plate , in order for resist film of 0.51μm to be acquired, it adjusted.

While and with Canon supplied reducing projection aligner FP A3000 E X5 (wavelength 248nm ), using 2/3 Annuler, changing focus , 9 1: exposure of 1 line-and-space pattern sequential after doing, 110 °, todo 60 second bake with hot plate , puddle development (23 °, 1 minute ) making use of Clariant supplied developer az 300Mif [deberoppaa] (2.38 weight% tetramethyl ammonium hydroxide solution ).

現像後、純水でリンスを行い、次いで実施例1のリンス液R-1でリンス処理を行い、スピン乾燥してパターンサイズが140nmの9本の1:1ライン・アンド・スペースレジストパターンを得た。

得られたレジストパターンを日立社製走査線型電子顕微鏡で観察し、DOF(Depth of Focus: 焦点深度)の評価を行った。

DOFの値は、最終リンス後に9本のラインの何れもが倒れていないレジストパターンが得られるフォーカスの範囲を表した。

フォーカス位置が適性フォーカスからずれるにしたがって、露光量の関係から、リンス後に得られる9本のライン・アンド・スペースパターンの両端のパターンが倒れ易くなる。

結果を表10に示す。

【0049】

実施例89～109リンス液をR-1に代えてR-2～R-22とすること以外は実施例89と同様に行い、表10の結果を得た。

【0050】

【表 10】

【0051】

After developing, it did rinse with pure water, did rinse next with rinse liquid R- 1 of Working Example 1, spin drying did and pattern size acquired 9 1:1 line-and-space resist pattern of 140 nm .

resist pattern which it acquires was observed with Hitachi supplied scan line type electron microscope ,evaluation of DOF (Depth of focus: focus depth ) was done.

Value of DOF displayed range of focus where resist pattern where none of 9 line has collapsed after final rinse is acquired.

focus position slips from suitability focus following, from relationship of the exposure dose , pattern of both ends of 9 line-and-space pattern which are acquired after the rinse is likely to collapse.

Result is shown in Table 10 .

【0049】

Replacing Working Example 89~109rinse liquid to R- 1, R- it did other than thing which is made 2 - R- 22 in same way as Working Example 89, acquired result of Table 10 .

【0050】

【Table 10】

【0051】

表 10

実施例	リンス液	界面活性剤	DOF ( $\mu\text{m}$ )
88	R-1	A	0.4
89	R-2	A	0.4
90	R-3	A	0.4
91	R-4	B	0.2
92	R-5	B	0.4
93	R-6	B	0.4
94	R-7	B	0.4
95	R-8	C	0.4
96	R-9	C	0.4
97	R-10	C	0.4
98	R-11	C	0.4
99	R-12	D	0.4
100	R-13	D	0.4
101	R-14	D	0.4
102	R-15	D	0.4
103	R-16	D	0.4
104	R-17	E	0.4
105	R-18	E	0.4
106	R-19	E	0.4
107	R-20	F	0.4
108	R-21	F	0.4
109	R-22	F	0.4

比較例45～55リンス液をR-1に代えてR-23～R-33とすること以外は実施例88と同様に行い、表11の結果を得た。

【0052】

【表 11】

Replacing Comparative Example 45~55rinse liquid to R-1, R- it did other than thing which ismade 23 - R- 33 in same way as Working Example 88, acquired result of Table 11 .

【0052】

[Table 11]

【0053】

[0053]

表 1 1

比較例	リンス液	界面活性剤	D O F ( $\mu$ m )
4 5	R - 2 3	なし	0 . 2
4 6	R - 2 4	G	0 . 2
4 7	R - 2 5	G	0 . 2
4 8	R - 2 6	G	0 . 2
4 9	R - 2 7	G	0 . 2
5 0	R - 2 8	H	0 . 2
5 1	R - 2 9	H	0 . 2
5 2	R - 3 0	H	0 . 2
5 3	R - 3 1	I	0 . 2
5 4	R - 3 2	I	0 . 2
5 5	R - 3 3	I	0 . 2

表10、表11から、本発明のリンス液を用いることによりリンス後のパターン倒れが起き難くなり、露光の際のフォーカスズレに対する裕度も改善されることが分る。

【0054】

上記ではリンス液のシーケンスは、現像→純水→本発明のリンス液で行った結果を示したが、現像→本発明のリンス液、或いは現像→純水→本発明のリンス液→純水で行った場合も同様の結果が得られた。

【0055】

さらに本発明のリンス処理後にベーク処理を行えば、レジストパターンの膨潤が防止できるという効果も得られる。

【0056】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明のリソグラフィー用リンス液は安価かつ安全で、レジストパターンの

pattern breakdown after rinse becomes difficult to occur from Table 10 , Table 11 ,by using rinse liquid of this invention , case of exposure it understands that also leeway for focus misalignment is improved.

【0054】

At description above as for sequence of rinse liquid , result which was done with rinse liquid of development \*pure water \*this invention was shown, but when it did with rinse liquid , of development \*this invention or rinse liquid \*pure water of the development \*pure water \*this invention , similar result acquired.

【0055】

Furthermore if baking is done after rinse of this invention , also effect that is acquired it can be prevented swelling of the resist pattern .

【0056】

【Effects of the Invention】

As above expressed, inexpensive and being safe, peeling of resist pattern and preventing collapsing can do rinse liquid for

**JP2004184648A**

**2004-07-02**

剥がれや倒れを防止することができ、特にアスペクト比の大きなレジストパターンの形成に好適に使用することができる。

lithography of this invention ,can use for ideal in formation of resist pattern where especially aspect ratio is large.

**Drawings**